

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 56 483 A 1**

21 Aktenzeichen: 199 56 483.3
22 Anmeldetag: 24. 11. 1999
43 Offenlegungstag: 28. 6. 2001

51 Int. Cl. 7:
C 09 D 155/02
C 09 D 125/10
C 09 D 5/46
B 62 D 29/04
B 05 D 7/02

DE 199 56 483 A 1

71 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

74 Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Grefenstein, Achim, Dr., 67122 Altrip, DE;
Meisenburg, Uwe, Dr., 47051 Duisburg, DE; Joost,
Karl-Heinz, 48317 Drensteinfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Lackierte Kunststoffformteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

57 Lackiertes Kunststoffformteil, enthaltend mindestens eine Kunststoffschicht (A), die mindestens ein Ppropf-mischpolymerisat (a1) aus
(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Ppropfgrundlage
(a12) mindestens einer Ppropfauflage aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C enthält oder hieraus besteht; und mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung (B), herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden; sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kunststoffformteils und seine Verwendung.

DE 199 56 483 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue lackierte Kunststoffformteile. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zu ihrer Herstellung. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen lackierten Kunststoffformteile für die Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere Automobilkarosserien.

Kunststoffformteile, insbesondere großflächige Kunststoffformteile, gewinnen wegen ihrer leichten Herstellbarkeit, ihres vergleichsweise geringen Gewichts und ihres hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils, das gezielt dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden kann, bei der Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere Automobilkarosserien, zunehmend an Bedeutung. Hierbei ist es notwendig, großflächige Außenteile aus Kunststoff in ihrer Härte und Kratzfestigkeit weiter zu verbessern.

Großflächige Außenteile werden derzeit vor allem aus Blends aus Polyphenylenether und Polyamid (PPE/PA) oder Polybutylenterephthalat und Polycarbonat (PBT/PC) hergestellt. Während die Außenteile aus PPE/PA online lackiert werden, werden die Außenteile aus PBT/PC im allgemeinen offline, d. h. separat, lackiert.

Um die von dem Kraftfahrzeugherstellern geforderte hohe Härte zu erzielen, werden die Kunststoffteile mit einer kratzfesten Klarlackierung beschichtet. Hierbei ist es aus verfahrenstechnischen, ökologischen und wirtschaftlichen Gründen wesentlich, daß die verwendeten Klarlacke bei Raumtemperatur möglichst rasch vernetzen und hierbei möglichst keine Emissionen organischer Verbindungen hervorrufen. Dies kann mit UV-Klarlacken, wie sie beispielsweise in dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 beschrieben werden, erzielt werden. Bei diesen UV-Klarlacken handelt es sich um sogenannte 100%-Systeme, die keine organischen Lösemittel enthalten, bei der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung binnen Sekunden härten und hochkratzfeste Beschichtungen liefern.

Aus dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 geht zwar hervor, daß die bekannten UV-Klarlacke auch der Beschichtung von Kunststoffen dienen können. Es wird indes nicht näher spezifiziert, welche Kunststoffe in Betracht kommen. Die in den Beispielen 1 bis 4 und den Zeilen 40 bis 44 der Seite 3 des deutschen Patents beschriebene Beschichtung von Teflon und Polypropylen dient lediglich der Herstellung von freien Filmen zur Messung des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA), da die Filme aus den bekannten gehärteten UV-Klarlacken an diesen Polymeren nicht haften, sondern leicht und ohne Beschädigung abgenommen werden können.

Die bislang von den Kraftfahrzeugherstellern hauptsächlich angewandten Kunststoffformteile aus PBT/PC weisen den schwerwiegenden Nachteil auf, daß ihre Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und ihre Reißdehnung durch eine Lackierung drastisch abgesenkt werden. Dies kann soweit gehen, daß die lackierten Kunststoffformteile für eine Außenanwendungen, bei denen sie einer starken mechanischen Beanspruchung – beispielsweise durch Steinschlag – ausgesetzt werden, nicht mehr in Betracht kommen. Dieser nachteilige Effekt tritt auch bei der Verwendung der aus dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 bekannten UV-Klarlacken auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue lackierte Kunststoffformteile zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die durch die Lackierung hochkratzfest ausgerüstet werden können, ohne daß ihre anderen für die Außenanwendung an Kraftfahrzeugkarosserien wesentlichen anwendungstechnischen Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen werden. Darüber hinaus sollen die neuen lackierten Kunststoffformteile auch noch einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine hervorragende Witterungsbeständigkeit, Feuchtebeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit sowie einer hervorragende Haftung zwischen Kunststoffen und Lackierungen aufweisen. Nicht zuletzt soll die Klarlackierung keine Verschiebung des Farbtons gefärbter Kunststoffformteile hervorrufen.

Demgemäß wurden das neue lackierte Kunststoffformteil gefunden, enthaltend

(A) mindestens eine Kunststoffschicht, die

(a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus

(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Pfropfgrundlage

(a12) mindestens einer Pfropfauflage aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C

enthält oder hieraus besteht;

und

(B) mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung, herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden.

Im folgenden wird das neue lackierte Kunststoffformteil als "erfindungsgemäßes Kunststoffformteil" bezeichnet. Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines lackierten Kunststoffformteils, enthaltend

(A) mindestens eine Kunststoffschicht, die

(a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus

(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Pfropfgrundlage

(a12) mindestens einer Pfropfauflage aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C

enthält oder hieraus besteht;

und

(B) mindestens eine Lackierung

durch Applikation mindestens eines Lacks auf die Oberfläche der Kunststoffschicht (A) und Härtung der resultierenden Lackschicht, wodurch die Lackierung (B) resultiert, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Lack verwendet, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines lackierten Kunststoffformteils als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht zu erwarten, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile eine hervorragende Haftung zwischen Lackierung und Kunststoff aufweist und daß anwendungstechnischen Eigenschaften, die für eine Außenanwendung essentiell sind, durch die Lackierung nicht verschlechtert werden.

Das erfindungsgemäße Kunststoffformteil enthält als erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine Kunststoffschicht (A).

Dies bedeutet, daß das erfindungsgemäße Kunststoffformteil ein Laminat sein kann, daß aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung aufgebaut ist. Wesentlich hierbei ist, daß mindestens eine Kunststoffschicht (A) die äußerste Schicht des Laminats bildet, so daß sie in direktem Kontakt zur Lackierung steht. Das erfindungsgemäße Kunststoffformteil kann aber auch lediglich aus einer Kunststoffschicht (A) bestehen. Welche Variante gewählt wird, richtet sich nach den mit den jeweiligen Verwendungszwecken verbundenen technischen Anforderungen.

Das erfindungsgemäße Kunststoffformteil ist von beliebiger äußerer Form. So kann es die Form einer ebenen oder gebogenen Platte haben, die Durchbohrungen und/oder Oberflächenstrukturen aufweisen kann. Außerdem kann es eine kompakte dreidimensionale Form haben. Beispiele für solche Formen sind Radkappen, Kotflügel, Schweller, Bumper, Motorhauben, Kofferraumdeckel, Windabweiser, Spoiler, Gehäuse für Bildschirme oder Telefone, Haushaltsgeräte oder Möbel.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Kunststoffschicht (A) enthält mindestens ein Ppropfmischpolymerisat (a1) oder sie besteht aus diesem. Welche Variante gewählt wird, richtet sich nach den technischen Anforderungen des jeweiligen Verwendungszwecks.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Ppropfmischpolymerisat (a1) besteht aus mindestens einem, insbesondere einem, kautschukelastischen Polymerisat (a11) mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C , vorzugsweise unter 0°C , bevorzugt -20°C und insbesondere -25°C als Ppropfgrundlage.

Beispiele geeigneter Polymerisate (a11) sind Naturkautschuk, Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dienenen, gegebenenfalls i. V. m. weiteren Copolymerisaten, oder Elastomere auf der Basis von C_1 - bis C_8 -Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten.

Bevorzugt werden als Ppropfgrundlage (a11) Polybutadien (vgl. die deutschen Patentschriften DE-A-14 20 775 oder DE-A-14 95 089) oder die Copolymerisate aus Polybutadien und Styrol (vgl. die britische Patentschrift GB-A-649 166) verwendet.

Weitere Beispiele geeigneter Ppropfgrundlagen (a11) sind aufgebaut aus, jeweils bezogen auf die Ppropfgrundlage (a11),

(a111) 70 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 99 Gew.-%, mindestens eines C_1 - bis C_8 -Alkylesters der Acrylsäure, bevorzugt n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat;

(a112) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-%, mindestens eines weiteren hiermit copolymerisierbaren monofunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und/oder Vinylmethylether; und

(a113) 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, mindestens eines hiermit copolymerisierbaren polyfunktionellen, insbesondere bi- oder trifunktionellen, olefinisch ungesättigten, die Vernetzung bewirkenden Monomeren, das nicht in der 1,3-Stellung konjugiert ist, wie Divinylbenzol, Maleinsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Phthalsäurediallylester, Triallylisocyanurat oder Tricyclodecenyacrylat, insbesondere Tricyclodecenyacrylat (vgl. die deutsche Patentschrift DE-A-12 60 135).

Diese Ppropfgrundlagen sind an sich bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-31 49 358 beschrieben.

Vorzugsweise sind die Polymerisate (a11) bzw. die Ppropfgrundlagen (a11) in den Ppropfmischpolymerisaten (a1) in einer Menge von, bezogen auf das Ppropfmischpolymerisat (a1), 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 75 Gew.-% und insbesondere 50 bis 70 Gew.-% enthalten.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält das Ppropfmischpolymerisat (a1) mindestens eine Ppropfauflage (a12) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C . Vorzugsweise hat die äußerste Ppropfauflage (a12) eine Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C , wobei ein aus den Monomeren der Ppropfauflage (a12) gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Gut geeignete Ppropfauflagen (a12) enthalten

(a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie

(a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit C_1 -bis C_8 -Alkyl- oder C_6 -bis C_{20} -Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid

einpolymerisiert.

Besonders gut geeignete Pfpfpauflagen (a12) resultieren, wenn als Monomere (a121 bzw. a122) Styrol oder alpha-Methylstyrol oder Gemische von Styrol und Acrylnitril, alpha-Methylstyrol und Acrylnitril, Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat oder Styrol und Maleinsäureanhydrid verwendet werden.

- 5 Besonders gut geeignete Pfpfpauflagen (a12) enthalten, in jeweils bezogen auf die Pfpfgrundlage (a12), 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, mindestens eines Monomeren (a121) und 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Monomeren (a122).

Die Pfpfpauflagen (a12) sind erhältlich durch Copolymerisation der vorstehend beschriebenen Monomeren (a121) und (a122).

- 10 Für den Fall, daß das Pfpfmischpolymerisat (a1) eine Pfpfgrundlage (a11) enthält, die aus Polybutadienpolymeren aufgebaut ist, spricht man von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfpfmischpolymerisaten oder -Kautschuken, die von der Fachwelt auch kurz als ABS bezeichnet werden.

Methodisch gesehen weist die Pfpfmischpolymerisation keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Pfpfmischpolymerisation in Lösung, Suspension oder vorzugsweise Emulsion wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-31 49 358 beschrieben wird.

- 15 Bei der bevorzugten Herstellung von ABS in der Emulsion oder in der Lösung (Lösungs-ABS) weist die Pfpfgrundlage oder Weichphase (a11) einen mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) von 0,08 μm auf. Durch Vergrößerung der Teilchen, beispielsweise durch Agglomeration oder bei Gewinnung der Emulsion im Wege des Saatlaxverfahrens, wird der d_{50} -Wert im Bereich von 0,2 bis 0,5 μm eingestellt. Bei solchen Pfpfmischpolymerisationen erfolgt zumindest teilweise eine Verknüpfung der polymerisierenden Monomeren (a121) und (a122) mit dem bereits polymerisierten Kautschuk (a11), wobei die Verknüpfung wahrscheinlich an den im Kautschuk enthaltenen Doppelbindungen als Pfpfzentren erfolgt.

Die Pfpfung kann auch mehrstufig erfolgen, indem zuerst ein Teil der die Pfpfhülle oder -auflage (a12) bildenden Monomere (a121) und (a122) aufgepfropft wird und dann der Rest.

- 25 Für den Fall, daß das Pfpfmischpolymerisat (a1) eine Pfpfgrundlage (a11) enthält, die aus Elastomeren auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure aufgebaut ist, spricht man von Acrylat-Styrol-Acrylnitril-Pfpfmischpolymerisaten oder -Kautschuken, die von der Fachwelt auch kurz als ASA bezeichnet werden. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und wird beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358, DE-A-43 14 118 oder DE-A-196 51 350 beschrieben.

- 30 Die Herstellung der Pfpfmischpolymerisate (a1) kann beispielsweise nach der in dem deutschen Patent DE-C-12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen. Dabei kann der Aufbau der Pfpfauflage oder -hülle (a12) einstufig oder zweistufig erfolgen.

Im Falle des einstufigen Aufbaus der Pfpfhülle wird ein Gemisch aus den Monomeren (a121) und (a122) in dem gewünschten Gewichtsverhältnis im Bereich von 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 90 : 10 bis 65 : 35 in der Gegenwart des Elastomeren (a11) in an sich bekannter Weise (vgl. die deutsche Patentschrift DE-A-28 26 295) vorzugsweise in Emulsion polymerisiert.

Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfpfhülle (a12) macht die erste Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf (a12), aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur monofunktionelle vinylaromatische Monomere (a121) verwendet.

- 40 Die zweite Stufe der Pfpfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf (a12), aus. Zu ihrer Herstellung werden Gemische aus den Monomeren (a121) und (a122) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis (a121) : (a122) von 90 : 10 bis 60 : 40, insbesondere 80 : 20 bis 70 : 30, verwendet.

Die Bedingungen der Pfpfmischpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Entsprechende geeignete Maßnahmen sind bekannt und werden z. B. in der deutschen Patentschrift DE-A-28 26 925 beschrieben.

- 45 Durch das Saatlax-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erhalten, wird häufig eine Mischung mindestens zweier Pfpfmischpolymerisate (a11) mit unterschiedlichen Teilchengrößen verwendet. Dies kann erreicht werden, indem die Teilchen des Kautschuks z. B. durch Agglomeration vergrößert werden, so daß der Latex bimodal (d_{50} -Werte der integralen Massenverteilung: 50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

Der chemische Aufbau der beiden Pfpfmischpolymerisate (a12) ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfpfmischpolymerisats auch mehrstufig, insbesondere zweistufig, aufgebaut sein kann.

Die Pfpfauflage ist in dem erfindungsgemäß zu verwendenden ABS oder ASA (a1) vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf (a1), 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, enthalten.

- 55 Der Gehalt der Kunststoffschicht (A) an ASA oder ABS (a1) kann breit variieren.

In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform besteht die die Kunststoffschicht (A) aus ASA oder ABS (a1).

In einer zweiten vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), das die Kunststoffschicht (A) aufbaut, noch weitere Bestandteile. Die untere Grenze des Gehalts an ASA oder ABS (a1) ergibt sich dann aus dem Niveau der Zähigkeit, die für einen gegebenen Verwendungszweck noch ausreicht. Der Fachmann kann daher den Gehalt aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise liegt der Anteil von ASA oder ABS (a1) an der Kunststoffschicht (A) bzw. an dem Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf deren Gesamtmenge, bei 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 70 Gew.-%.

- 65 Beispiele für geeignete weitere Bestandteile sind halogenfreie thermoplastische Copolymerisate (a2). Sofern sie verwendet werden kann ihr Anteil an der Kunststoffschicht (A) breit variieren. Die obere Grenze des Anteils ergibt sich aus dem Niveau der Zähigkeit der Kunststoffschicht (A), die für einen gegebenen Verwendungszweck noch ausreicht. Die obere Grenze kann daher vom Fachmann leicht aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermittelt werden. Vorzugsweise liegt der Anteil von (a2) an (A), bezogen auf (A), bei 5 bis 90 Gew.-%.

bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

Gut geeignete Copolymerisate (a2) enthalten, jeweils bezogen auf (a2)

(a21) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, mindestens eines der vorstehend beschriebenen vinylaromatischen Monomeren und

(a22) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, mindestens eines der vorstehend beschriebenen Monomere (a122), Methylacrylat und/oder Methylmethacrylat.

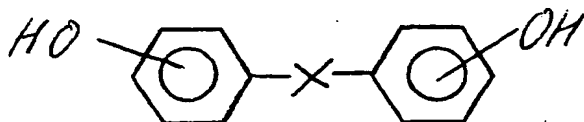
Sie sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate (a2) sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus alpha-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus Styrol und alpha-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat oder aus Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Solche Copolymerisate (a2) entstehen häufig bei der Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (a1) als Nebenprodukte insbesondere dann, wenn vergleichsweise große Mengen an Monomeren (a121) und (a122) auf vergleichsweise kleine Mengen an Pfropfgrundlagen (a11) aufgepfropft werden. Sie lassen sich auch gezielt durch radikalische Copolymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, was massenmittleren Molekulargewichten von 40.000.000.000 entspricht.

Weitere Beispiele für gut geeignete weitere Bestandteile sind aromatische Polycarbonate (a3). Der Anteil der Polycarbonate (a3) an der Kunststoffschicht (A) kann ebenfalls breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszweck. Der Fachmann kann daher den vorteilhaften Anteil in einfacher Weise aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Vorzugsweise enthält die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf (A), 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 65 Gew.-% mindestens eines Polycarbonats (a3).

Beispiele geeigneter Polycarbonate (a3) sind solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel I,



worin X eine Einfachbindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkyldengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkyldengruppe, -S- oder -SO₂- bedeutet.

Beispiele gut geeigneter Diphenole I sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, von denen Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

Weitere Beispiele gut geeigneter Diphenole sind Hydrochinon oder Resorcin.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Polycarbonate (a3) geeignet. Bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A. Des weiteren kommen polydiorganosiloxanhaltige Polycarbonate, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-33 34 782 beschrieben werden, in Betracht.

Die Polycarbonate (a3) können in bekannter Weise verzweigt sein. Vorzugsweise wird dies durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol.-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an Verbindungen mit mindestens drei phenolischen Hydroxylgruppen.

Die besonders gut geeigneten Polycarbonate (a3) weisen relative Viskositäten von 1,10 bis 1,50, insbesondere 1,25 bis 1,40, auf, was einem massenmittleren Molekulargewicht von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 80.000 entspricht.

Die Herstellung der Polycarbonate (a3) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch die Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren. Hierbei wird das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an üblichen und bekannten Kettenabrechern erzielt.

Beispiele geeigneter Kettenabrecher sind Phenol oder p-tert.-Butylphenol oder langkettige Alkylphenole gemäß der deutschen Patentschrift DE-A-28 42 005 wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)phenol, Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten gemäß der deutschen Patentschrift DE-A-35 06 472 wie p-Nonylphenol, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)phenol oder 4-(3,5-Dimethylheptyl)phenol.

Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen Polycarbonate (a3) halogenfrei, wobei Polycarbonate (a3), die ppm-Gehalte an verseifbarem Chlor aufweisen, die aus der Herstellung der Polycarbonate (a3) mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren stammen, ihrem Wesen nach als halogenfrei angesehen werden.

Darüber hinaus kann die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf (A), bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% und insbesondere bis zu 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige sowie gegebenenfalls elektrisch leitfähige Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glaskugeln, Quarzmehl, Glimmer oder Wollastonit oder Aluminiumflocken, Leitfähigkeitsruße oder nickelbeschichtete Kohlenstofffasern für EMI-Anwendungen (electromagnetic interference) enthalten.

Ferner kann die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, Additive, wie sie üblicherweise in den vorstehend beschriebenen Kunststoffen verwendet werden, in wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele geeigneter Additive sind Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien, Schmier- und Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel oder Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, der Lichtstabilität, Hy-

drolysebeständigkeit oder der Chemikalienbeständigkeit.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Kunststoffschicht (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch Herstellen des erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffgemischs (A) in üblicher unbekannter Weise, beispielsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Lösung oder in Masse in einem Knetter oder einem Extruder, wonach man – gegebenenfalls nach dem Entfernen des Lösemittels – das resultierende Stoffgemisch (A) formgebenden Verfahren, wie sie auf dem Gebiet der thermoplastischen Kunststoffe üblich und bekannt sind, insbesondere Extrusion verbunden mit Kalandrieren, Spritzguß, Folienblasen und/oder Laminieren, unterwirft.

Der weitere erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils ist mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung (B).

Die erfindungsgemäß zu verwendende Lackierung (B) ist herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa, insbesondere mindestens $10^{8,0}$ Pa, und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,1, insbesondere maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' .

Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

Der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ werden an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das Beschichtungsmittel auf Substraten appliziert und gehärtet wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarekeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

Die spezielle Auswahl der Lacke über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei 20°C der ausgehärteten Lacke ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von Lackierungen (B) mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil einer guten Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Polierbarkeit, Chemikalien- und Feuchteresistenz sowie Witterungsbeständigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind. Ferner weisen die resultierenden Lackierungen (B) einen hohen Glanz und eine Säure- und Basebeständigkeit auf, die vergleichbar ist zu den entsprechenden Werten herkömmlicher, thermisch gehärteter Lacke.

Es ist dabei überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen hohen bis sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, Lackierungen (B) mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben.

Darüber hinaus weisen die Lackierungen (B), die aus den gemäß den vorstehend beschriebenen Kriterien ausgewählten Lacken hergestellt wurden, eine hervorragende Haftung auf der Kunststoffschicht (A) des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils auf. Beschichtungsmittel mit den entsprechenden o. g. viskoelastischen Eigenschaften sind bevorzugt mittels aktinischer Strahlung, insbesondere elektromagnetischer Strahlung wie nahes Infrarot-Licht (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung und/oder Korpuskularstrahlung wie Elektronen-Strahlung härtpbarer Lacke. Hierbei sind die mit UV-Strahlung härtpbaren Lacke von Vorteil und werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Außerdem sind auch Lacke auf Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien, die beispielsweise unter der Marke ORMOCER® vertrieben werden für die Herstellung der Lackierungen (B) geeignet.

Diese strahlenhärtbaren Lacke enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis olefinisch ungesättigter Präpolymerer und/oder olefinisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner, gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren sowie gegebenenfalls übliche Lackadditive.

Bevorzugt werden strahlenhärtbare Lacke eingesetzt, deren Viskosität bei 23°C kleiner als 100 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher, besonders bevorzugt kleiner 80 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher beträgt.

Als Bindemittel kommen in diesen strahlenhärtbaren Lacken beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylpolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Die Verwendung von Epoxyacrylaten führt zwar zu harten, kratzbeständigen Beschichtungen, die aber im allgemeinen eine verbesserungsbedürftige Witterungsbeständigkeit zeigen. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Bevorzugt werden außerdem im wesentlichen silikonfreie, besonders bevorzugt silikonfreie Bindemittel eingesetzt, da die resultierenden Lacke eine gegenüber silikonhaltigen Lacken verbesserte Überlackierbarkeit aufweisen.

Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

Bevorzugt werden in den Lacken Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen.

Bevorzugt weisen die verwendeten Bindemittel außerdem ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23°C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa · s auf.

Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar.

Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch Acylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z. B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf deutschen und europäischen Patentschriften DE-A-33 16 593, DE-A-38 36 370, EP-A-0 054 105, DE-B-20 03 579 oder EP-B-0 002 866 verwiesen.

Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerketten, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxyfunktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerketten, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diol/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1. das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und
2. die Hydroxylgruppen der Hydroxyalkylester der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den Hydroxylgruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z. B. die europäische Patentschrift EP-A-0 204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanatfunktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerketten, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Bindemittel seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte genannt:

Urethanacrylat Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritannien;
aliphatisches Urethantriacylat Genomer® 4302 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;
aliphatisches Urethandiacylat Ebecryl® 284 und aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl® 294 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;
aliphatisches Urethantriacylat Roskydal® LS 2989 und aliphatisches Urethandiacylat V94-504 der Firma Bayer AG,

Deutschland;

aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder aliphatisches Urethandiacyrlat Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

Das Bindemittel wird in den erfindungsgemäß zu verwendenden Lacken bevorzugt in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

Die Lacke können ggf. noch einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Die Reaktivverdünner können dabei olefinisch ungesättigte Verbindungen sein. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

Der bzw. die Reaktivverdünner werden in den Lacken bevorzugt in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

Als Reaktivverdünner werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u. ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molten Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 Kohlenstoffatome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Mono- und/oder Diacrylate, wie z. B. Isobornylacrylat, Hexandiol-diacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilanc® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd., Großbritannien, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandiol-diacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Die Lacke enthalten gegebenenfalls, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether, bevorzugt Benzophenon. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Marken Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Ralin und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Weiterhin enthalten die Lacke gegebenenfalls noch übliche Lackadditive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z. B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u. ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z. B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Lacken üblicherweise eingesetzte Additive. Diese Lackadditive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Lacke kommen insbesondere als Klarlacke zum Einsatz, so daß sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Lacken möglich. In diesem Fall enthalten die Lacke 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner können die Lacke in diesem Fall noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente"; Seiten 380 und 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" bis "Metallpigmente"; Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz"; Seiten 451 bis 453, "Pigmente" bis "Pigmentsvolumenkonzentration"; Seite 563 "Thioindigo-Pigmente"; Seite 567 "Titandioxid-Pigmente"; und Seiten 250 ff., "Füllstoffe"; verwiesen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Lösung oder in der Schmelze in geeigneten Mischaggregaten wie Dissolver, Rührkessel, Extruder oder Rührwerksmühlen, wobei geeignete Maßnahmen ergriffen werden, beispielsweise das Arbeiten bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß, um eine vorzeitige Vernetzung der Lacke zu vermeiden.

Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung und der Prüfung der Lacke wird auf das deutsche Patent DE-A-197 09 467 verwiesen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lackierung (B) wird der vorstehend beschriebene Lack vorzugsweise in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in der fertigen Lackierung (B), insbesondere Klarlackierung (B), eine Trockenschichtdicke von 10 bis 250, vorzugsweise 15 bis 200, besonders bevorzugt 20 bis 150 und insbesondere 20 bis 100 µm resultiert.

Die Applikation des Lacks kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80° Celsius durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Lacks und seines gegebenenfalls wieder aufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Lack nur sehr kurz in der

oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Lack selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Lacks und des Overspray vermieden.

Die auf der Kunststoffschicht (A) resultierende Lackschicht wird mit aktinischer Strahlung gehärtet.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90°C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa ein Verdampfen der Reaktivverdünner oder eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Kunststoffformteilen wie Teilen von Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Vorzugsweise wird die Härtung mit aktinischer Strahlung unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

Die in der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensweise hergestellten erfindungsgemäßen Kunststoffformteile können aufgrund ihrer besonderen Vorteile einer Vielzahl von Anwendungen zugeführt werden. Beispielsweise seien die Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien und Gebrauchsgegenständen, inklusive Gehäuse für elektrotechnische und elektronische Bauteile sowie Möbel, genannt. In allen Anwendungszwecken weisen die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile einen besseren optischen Eindruck und eine höhere Gebrauchsdauer auf als herkömmliche lackierte Kunststoffformteile, was sie für den Anwender wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Lacks

Für die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche wurde ein UV-härtbarer Lack aus, bezogen auf die Gesamtmenge des Lacks, 54 Gew.-% eines Urethanacrylats, hergestellt durch Reaktion des Isocyanurats von Hexamethyldiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat, 43 Gew.-% 1,6-Hexandioldiacrylat und 3 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure® 500 der Firma Ciba Specialty Chemicals durch intensives Rühren mittels eines Dissolvers hergestellt.

Die viskoelastischen Kennwerte homogener ausgehärteter Filme des Lacks (eingestrahle Dosis: 1.500 mJ/cm²) wurden, wie in dem deutschen Patent DE-C- 197 09 467 beschrieben, durch DMTA-Messungen bestimmt. Der Speichermodul E' lag bei 10^{8,3} Pa, der Verlustfaktor tan δ bei 20°C bei 0,005.

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche V1 bis V4

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kunststoffformteile (Beispiele 1 und 2) und nicht erfindungsgemäßer Formteile (Vergleichsversuche V1 bis V3) und ihre mechanischen Eigenschaften

Für das Beispiel 1 und den Vergleichsversuch V 1 wurde ein handelsüblicher Blend aus, bezogen auf den Blend, 40 Gew.-% ABS, das, bezogen auf ABS, 42 Gew.-% eines Polybutadienkautschuks enthielt, und 60 Gew.-% Polycarbonat (PC) verwendet (Bayblend® T65MN der Firma Bayer AG).

Für das Beispiel 2 und den Vergleichsversuch V2 wurde ein handelsüblicher Blend aus, bezogen auf den Blend, 40 Gew.-% ASA, das, bezogen auf ASA, 25 Gew.-% eines Acrylatkautschuks enthielt, und 60 Gew.-% PC (Luran® S KR 2864C der Firma BASF Aktiengesellschaft).

Für das Beispiel 3 wurde ein handelsübliches ASA verwendet (Luran® S 778T der Firma BASF Aktiengesellschaft).

Für das Beispiel 4 wurde ein handelsübliches ABS verwendet (Terluran® GP-22 der Firma BASF Aktiengesellschaft).

Für die Beispiele 1 bis 4 wurden erfindungsgemäße Kunststoffformteile hergestellt, die die üblichen und bekannten genormten Dimensionen aufwiesen, die für die in der Tabelle 1 angegebenen Messungen erforderlich waren, und die auf einer Seite mit einer 50 µm starken Lackierung, hergestellt aus dem Lack gemäß dem Herstellbeispiel 1 durch UV-Bestrahlung mit einer Dosis von 1.500 mJ/cm², beschichtet waren.

Für die Vergleichsversuche V1 und V2 wurden die Beispiele 1 und 2 und für die Vergleichsversuche V5 und V6 wurden die Beispiele 3 und 4 wiederholt, nur daß die Kunststoffformteile nicht mit der Lackierung beschichtet waren.

In der Tabelle 1 werden die Ergebnisse der Messungen gemäß den Beispielen den Ergebnissen der Messungen gemäß

den Vergleichsversuchen V1 paarweise (1/V1, 2/V2, 3/V3 und 4/V4) einander gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, daß die mechanischen Eigenschaften der Blends durch die Lackierung, wenn überhaupt, nur sehr geringfügig in Mitleidenschaft gezogen wurden (1/V1 und 2/V2). Die mechanischen Eigenschaften von ASA und ABS wurden in ihrem Niveau durch die Lackierung verhältnismäßig stärker abgesenkt, indes hielt sich dies noch in einem vertretbaren Rahmen.

Für den Vergleichsversuch V3 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur daß anstelle des Blends aus ABS und PC ein handelsüblicher Blend aus Polybutylenterephthalat (PBT) und PC verwendet wurde.

Für den Vergleichsversuch V4 wurde der Vergleichsversuch V1 wiederholt, nur daß anstelle des Blends aus ABS und PC ein handelsüblicher Blend aus PBT und PC verwendet wurde.

In der Tabelle 1 werden die Ergebnisse der Messungen gemäß den Vergleichsversuche V3 und V4 einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Blend aus PBT und PC durch die Lackierung in seinen mechanischen Eigenschaften mit schwerer geschädigt wurde.

Tabelle 1

Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179-2/1eA, Schlagzähigkeit nach ISO 179-2/1fU (Lack auf Zugseite) und Zugversuch nach ISO 527 (Abzugsgeschwindigkeit 5 mm/min) von erfindungsgemäßen Kunststoffformteilen (Beispiele 1 bis 4) und nicht erfindungsgemäßen Kunststoffformteilen (Vergleichsversuche V1 bis V6)

Beispiel und Vergleichs-Versuch	ISO 179-2/1eA		ISO 179-2/1fU			ISO 527	
	Dicke	Zähigkeit a_T	Dicke	Zähigkeit a_T		Reiß-	E-Modul
	(mm)	(kJ/m ²)	(mm)	(kJ/m ²)		dehnung	(N/mm ²)
Nr.		-20°C		23°C -20°C		(%)	
1	3,04	15,2	3,04	76	75	75	2260
V1	3,04	14,9	3,04	76	75	105	2240
2	3,03	14,4	3,04	74,1	78,9	52	2367
V2	3,04	14,8	3,04	71,8	81,1	93,3	2397
V3	3,04	2,5	3,03	12,8	4,3	5,1	2250
V4	3,03	13,4	3,03	72,5	78,5	54,5	2229
3	3,05	2,8	3,05	26	14	28	2420
V5	3,03	3,2	3,03	32	18	37	2410
4	3,05	6,8	3,03	23	24	40	2390
V6	3,04	7,9	3,04	36	26	45	2420

Beispiel 5

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kunststoffformteile auf der Basis eines ASA/PC-Blends (Luran® S KR 2864C)

Für das Beispiel 5 wurden erfindungsgemäße Kunststoffformteile aus Luran® S KR 2864C hergestellt, die die üblichen und bekannten genormten Dimensionen aufwiesen, die für nachfolgend beschriebenen Tests erforderlich waren, und die auf einer Seite mit einer 50 µm starken Lackierung, hergestellt aus dem Lack gemäß dem Herstellbeispiel 1 durch UV-Bestrahlung mit einer Dosis von 1.500 mJ/cm², beschichtet waren.

Mit den erfindungsgemäßen Kunststoffornteilen wurden die folgenden Tests durchgeführt:

1. Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179-2/1eA (Proben längs zur Fließrichtung entnommen)		
Dicke (mm): 3,04		5
Zähigkeit a_T (kJ/m ²): 23°C: 40,5; -20°C: 12,4.		
2. Schlagzähigkeit nach ISO 179-2/1fU (Lack auf Zugseite, Proben längs zur Fließrichtung beim Spritzgießen entnommen)		
Dicke (mm): 3,04		10
Zähigkeit a_T (kJ/m ²): 23°C: 60,9; -20°C: 68,3; -30°C: 54,4.		
3. Durchstoßversuch nach DIN 53443 (lackzugseitig)		
Dicke (mm): 3,10		15
W_T (Nm): 23°C: 58,5; -10°C: 22,9		
s_T (Nm): 23°C: 22,7.		
4. Gitterschnitttest nach DIN 53151		20
Kennwert: GT0.		
Die folgenden Tests wurden gemäß den Daimler-Chrysler Laborvorschriften bzw. Daimler-Benz Laborvorschriften (DBL) durchgeführt. Diese Laborvorschriften sind der Fachwelt allgemein bekannt.		25
5. Steinschlag DBL 5416		
Kennwert: 0,5.		
6. Dampfstrahltest DBL 5416		30
keine Enthftung.		
7. Konstantklima-Wechseltest DBL 5416/168 h, 668 h		35
Prüfdauer: 168;		
Blasengrad 1 h nach Belastung: Menge 0, Größe 0		
Blasengrad 24 h nach Belastung: Menge 0, Größe 0		
Prüfdauer: 668;		
Blasengrad 1 h nach Belastung: Menge 0, Größe 0		40
Blasengrad 24 h nach Belastung: Menge 0, Größe 0.		
8. Chemikaliertest DBL 5416		
Beurteilung nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur (RT)		45
10%ige Schwefelsäure (1 h/RT):	Kennwert 0	
Isopropanol (10 h/RT):	Kennwert 0	
1%ige Natronlauge (1 h/RT):	Kennwert 1	
1%ige Natronlauge (16 h/RT):	Kennwert 2	50
Ölruf (1 h/70°C):	Kennwert 0	
Teerlösung (24 h/RT):	Kennwert 0	
Glysantin®/Wasser (1 h/RT):	Kennwert 0	
Wesynth® 94 (10 h/RT):	Kennwert 0	
Diesel (1 h/RT):	Kennwert 0	55
Bremsflüssigkeit (1 h/RT):	Kennwert 0	
Außenhautkonservierung (24 h/RT):	Kennwert 0	

60

65

9. MIB-Kratzprobe, Gitterschnitt und Kreuzschnitt nach Konstantklima-Wechseltest

Prüfsdauer (h)	MB-Kratzprobe (Kennwert)			Gitterschnitt (Kennwert)			Kreuzschnitt (Kennwert)		
	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}
0	2			GT0			0		
168	2	2	2,5	GT0	GT0,5	GT0,5	0	0	0
668	2	3	3	GT0	GT1	GT1	0	0	0

Die in den Abschnitten 1. bis 9. vorgestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formteile sehr gute mechanische und lacktechnische Eigenschaften aufweisen. Hervorzuheben ist die vorzügliche Haftung der Lackierung auf dem Blend.

Patentansprüche

1. Lackiertes Kunststoffformteil, enthaltend
 - (A) mindestens eine Kunststoffschicht, die
 - (a1) mindestens ein Pffropfmischpolymerisat aus
 - (a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Pffropfgrundlage
 - (a12) mindestens einer Pffropfauflage aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C
 - enthält oder hieraus besteht;
 - und
 - (B) mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung, herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens 10^{7,6} Pa und einen Verlustfaktor tan δ bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor tan δ mit der dynamisch-mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen wurden.
2. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E im kautschukelastischen Bereich von mindestens 10^{8,0} Pa und einen Verlustfaktor tan δ bei 20°C von maximal 0,06 aufweist.
3. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit aktinischer Strahlung härter ist.
4. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit elektromagnetischer Strahlung und/oder Korpuskularstrahlung härter ist.
5. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kautschukelastische Polymerisat (a11) Naturkautschuk, ein Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen und/oder ein Elastomer auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure ist.
6. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (a12)
 - (a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie
 - (a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit C₁- bis C₈-Alkyl- oder C₆- bis C₂₀-Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid
 einpolymerisiert enthält.
7. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Pffropfmischpolymerisat (a1) um ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pffropfmischpolymerisat (ABS) oder um ein Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Pffropfmischpolymerisat (ASA) handelt.
8. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
 - (a2) mindestens ein ungepfropftes Copolymerisat, das mindestens ein Monomer (a121) und mindestens ein Monomer (a122) einpolymerisiert enthält,
 enthält.
9. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
 - (a3) mindestens ein Polycarbonat
 enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines lackierten Kunststoffformteils, enthaltend
 - (A) mindestens eine Kunststoffschicht, die
 - (a1) mindestens ein Pffropfmischpolymerisat aus

- (a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Pfropfgrundlage
- (a12) mindestens einer Pfropfaufgabe aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C
- enthält oder hieraus besteht;
- und
- (B) mindestens eine Lackierung
- durch Applikation mindestens eines Lacks auf die Oberfläche der Kunststoffschicht (A) und Härtung der resultierenden Lackschicht, wodurch die Lackierung (B) resultiert, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Lack verwendet, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{7,6}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen wurden.
11. Das Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E' im kautschukelastischen Bereich von mindestens $10^{8,0}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20°C von maximal 0,06 aufweist.
12. Das Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit aktinischer Strahlung härter ist.
13. Das Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit elektromagnetischer Strahlung und/oder Korpuskularstrahlung härter ist.
14. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das kautschukelastische Polymerisat (a11) Naturkautschuk, ein Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen und/oder ein Elastomer auf der Basis von C_1 - bis C_8 -Alkylestern der Acrylsäure ist.
15. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (a12)
- (a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie
- (a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{20} -Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid
- einpolymerisiert enthält.
16. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Pfropfmischpolymerisat (a1) um ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfmischpolymerisat (ABS) oder um ein Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Pfropfmischpolymerisat (ASA) handelt.
17. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- (a2) mindestens ein ungepfropftes Copolymerisat, das mindestens ein Monomer (a121) und mindestens ein Monomer (a122) einpolymerisiert enthält,
- enthält.
18. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- (a3) mindestens ein Polycarbonat
- enthält.
19. Verwendung der Kunststoffformteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und/oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 18 hergestellten Kunststoffformteile zur Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien und Gebrauchsgegenständen, inklusive Gehäuse für elektrotechnische und elektronische Bauteile sowie Möbel.

- Leerseite -

(19)



**Canadian
Intellectual Property
Office**

An Agency of
Industry Canada

**Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada**

Un organisme
d'Industrie Canada

(11) **CA 2 392 100**(13) **A1**

(40) 31.05.2001

(43) 31.05.2001

(12)

(21) 2 392 100

(51) Int. Cl. 7: **C08J 7/04, C08F 220/36**

(22) 30.10.2000

(85) 17.05.2002

(86) PCT/EP00/10652

(87) WO01/038427

(30) 199 56 483.3 DE 24.11.1999

(71)

**BASF COATINGS AG,
Glasuritstrasse 1
48165, MÜNSTER, XX (DE).**

(72)

**JOOST, KARL-HEINZ (DE).
MEISENBURG, UWE (DE).
GREFENSTEIN, ACHIM (DE).**

(74)

ROBIC

(54) **PIECES EN MATIERE PLASTIQUE MOULEES ET PEINTES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION**

(54) **LACQUERED MOULDED PARTS CONSISTING OF SYNTHETIC MATERIAL, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF**

(57)

The invention relates to a lacquered moulded part consisting of synthetic material, comprising at least one synthetic material layer (A), which contains or consists of at least one graft copolymer (a1) composed of (a11) at least one rubber-elastic polymer with a glass transition temperature of below 10 °C as the graft base (a12) at least one graft overlay consisting of at least one copolymer with a glass transition temperature of above 30 °C; and at least one lacquer coat (B) which is provided on the synthetic material layer (A). Said coat can be produced from a lacquer, which when hard has a storage modulus E' in the rubber-elastic region of at least 107.6 Pa and a dissipation factor $\tan \delta$ of maximum 0.1 (at 20 °C). The storage modulus E' and the dissipation factor $\tan \delta$ were measured using dynamic mechanic thermal analysis (DMTA) on free homogenous films with a coating thickness of 40 ~ 10 µm. The invention also relates to a method for producing the moulded part consisting of synthetic material and the use thereof.



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2392100 A1 2001/05/31

(21) **2 392 100**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/10/30

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/05/31

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/05/17

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2000/010652

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/038427

(30) Priorité/Priority: 1999/11/24 (199 56 483.3) DE

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08J 7/04, C08F 220/36

(71) Demandeur/Applicant:
BASF COATINGS AG, DE

(72) Inventeurs/Inventors:
GREFENSTEIN, ACHIM, DE;
MEISENBURG, UWE, DE;
JOOST, KARL-HEINZ, DE

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PIECES EN MATIERE PLASTIQUE MOULEES ET PEINTES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEUR UTILISATION

(54) Title: LACQUERED MOULDED PARTS CONSISTING OF SYNTHETIC MATERIAL, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(57) **Abrégé/Abstract:**

The invention relates to a lacquered moulded part consisting of synthetic material, comprising at least one synthetic material layer (A), which contains or consists of at least one graft copolymer (a1) composed of (a11) at least one rubber-elastic polymer with a glass transition temperature of below 10 °C as the graft base (a12) at least one graft overlay consisting of at least one copolymer with a glass transition temperature of above 30 °C; and at least one lacquer coat (B) which is provided on the synthetic material layer (A). Said coat can be produced from a lacquer, which when hard has a storage modulus E in the rubber-elastic region of at least 10^{7.6} Pa and a dissipation factor tan δ of maximum 0.1 (at 20 °C). The storage modulus E and the dissipation factor tan δ were measured using dynamic mechanic thermal analysis (DMTA) on free homogenous films with a coating thickness of 40 ± 10 µm. The invention also relates to a method for producing the moulded part consisting of synthetic material and the use thereof.

Canada

<http://opic.gc.ca> • Ottawa-Hull K1A 0C9 • <http://cipo.gc.ca>

OPIC • CIPQ 191

OPIC



CIPQ

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38427 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/04, C08F 220/36 (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10652 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 2000 (30.10.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 56 483.3 24. November 1999 (24.11.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREFENSTEIN, Aebim [DE/DE]; Wachtenburg Strasse 14, 67122 Altrip (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, 47317 Duisburg (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Dartmanns Kamp 7, 48317 Drensteinfurt (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LACQUERED MOULDED PARTS CONSISTING OF SYNTHETIC MATERIAL, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: LACKIERTE KUNSTSTOFFFORMTEILE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a lacquered moulded part consisting of synthetic material, comprising at least one synthetic material layer (A), which contains or consists of at least one graft copolymer (a1) composed of (a11) at least one rubber-elastic polymer with a glass transition temperature of below 10 °C as the graft base (a12) at least one graft overlay consisting of at least one copolymer with a glass transition temperature of above 30 °C; and at least one lacquer coat (B) which is provided on the synthetic material layer (A). Said coat can be produced from a lacquer, which when hard has a storage modulus E in the rubber-elastic region of at least 10^{7.6} Pa and a dissipation factor tan δ of maximum 0.1 (at 20 °C). The storage modulus E and the dissipation factor tan δ were measured using dynamic mechanic thermal analysis (DMTA) on free homogenous films with a coating thickness of 40 ± 10 µm. The invention also relates to a method for producing the moulded part consisting of synthetic material and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Lackiertes Kunststoffformteil, enthaltend mindestens eine Kunststoffschicht (A), die mindestens ein Pfropfmischpolymerisat (a1) aus (a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10 °C als Pfropfgrundlage (a12) mindestens einer Pfropfaufgabe aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30 °C enthält oder hieraus besteht; und mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung (B), herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E im kautschukelastischen Bereich von mindestens 10^{7.6} Pa und einen Verlustfaktor tan δ (bei 20 °C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E und der Verlustfaktor tan δ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen wurden; sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kunststoffformteils und seine Verwendung.

WO 01/38427 A1

- 1 -

LACQUERED MOULDED PARTS CONSISTING OF SYNTHETIC MATERIAL,
METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

The present invention relates to novel coated plastics moldings. The present invention also relates to a novel process for producing them. The present invention relates not least to the use of the novel coated
10 plastics moldings for producing motor vehicle bodies, especially automobile bodies.

Plastics moldings, especially those of large surface area, are increasingly gaining importance in the production of motor vehicle bodies, especially automobile bodies, owing to their ease of production, their comparatively low weight, and their outstanding
20 profile of performance properties, which can be tailored to the particular end use. In connection with this it is necessary to achieve further improvements in the hardness and mar resistance of exterior plastics parts of large surface area.

Exterior parts of large surface area are currently produced primarily from blends of polyphenylene ether and polyamide (PPE/PA) or polybutylene terephthalate and polycarbonate (PBT/PC). While the exterior parts
30 made of PPE/PA are coated on-line, the exterior parts

- 2 -

made of PBT/PC are generally coated off-line, i.e., separately.

In order to obtain the high level of hardness required by automakers, the plastics parts are coated with a scratchproof clearcoat. In this connection it is necessary, for reasons of processing, environment, and economics, for the clearcoat materials used to crosslink very rapidly at room temperature while giving rise to very few emissions of organic compounds. This can be achieved using UV clearcoat materials such as are described, for example, in German patent DE-C-197 09 467. These UV clearcoat materials are what are known as 100% systems, containing no organic solvents; they cure within seconds on exposure to actinic radiation to give highly mar resistant coatings.

Although German patent DE-C-197 09 467 does disclose that the known UV clearcoat materials may also be used for coating plastics, it does not specify which plastics. The coating of Teflon and polypropylene described in examples 1 to 4 and lines 40 to 44 of page 3 of the German patent serves merely to produce free films for measuring the storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ by dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA), since the films of the known cured UV clearcoat materials do not adhere to the polymers but instead can be removed easily and without damage.

The PBT/PC plastics moldings employed principally to date by the automakers have the grave disadvantage that their toughness, particularly at low temperatures, and their elongation at break are drastically reduced by
5 coating. The reduction may be so great that the coated plastics moldings are no longer suitable for exterior applications where they are exposed to severe mechanical stress - by stonechipping, for example. This disadvantageous effect also occurs when using the UV
10 clearcoat materials known from German patent DE-C-197 09 467.

It is an object of the present invention to find novel coated plastics moldings which no longer have the
15 disadvantages of the prior art but which instead can be made highly mar resistant by coating without detriment to their other performance properties that are essential for exterior use on motor vehicle bodies. Moreover, the novel coated plastics moldings ought also
20 to have an outstanding overall appearance, outstanding weathering stability, moisture resistance, and chemical resistance, and outstanding adhesion between plastics and coatings. Not least, the clearcoat should not give rise to any shift in the shade of colored plastics
25 moldings.

Found accordingly has been the novel coated plastics molding comprising

(A) at least one plastics layer comprising or consisting of

5 (a1) at least one graft copolymer made from,

(a11) at least one elastomeric polymer having a glass transition temperature of less than 10°C as grafting base

10

(a12) at least one graft comprising at least one copolymer have a glass transition temperature of more than 30°C;

15 and

(B) at least one coating located on the plastics layers (A) and producible from a coating material which in the cured state has a storage modulus E' in the elastomeric range of at least $10^{7.6}$ Pa and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.1, the storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on free homogeneous films having a thickness of $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

20

25

The novel coated plastics molding is referred to below as "plastics molding of the invention".

Also [lacuna] has been the novel process for producing
a coated plastics molding comprising

(A) at least one plastics layer comprising or
5 consisting of

(a1) at least one graft copolymer made from,

(a11) at least one elastomeric polymer having
a glass transition temperature of less
10 than 10°C as grafting base

(a12) at least one graft comprising at least
one copolymer have a glass transition
temperature of more than 30°C;

15 and

(B) at least one coating

20 by applying at least one coating material to the
surface of the plastics layers (A) and curing the
resulting coating film to give the coating (B),
characterized in that this is done using a coating
material which in the cured state has a storage modulus
25 E' in the elastomeric range and at least $10^{7.6}$ Pa and a
loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.1, the
storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ having
been measured by dynamic mechanical thermoanalysis

- 6 -

(DMTA) on free homogeneous films having a thickness of $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

The novel process for producing a coated plastics molding is referred to below as "process of the invention".

Further subject matter of the invention will emerge from the description.

10 In the light of the prior art it is surprising and unforeseeable for the skilled worker that the object on which the present invention is based could be achieved by means of the plastics molding of the invention and by means of the process of the invention. A particular
15 surprise is that the plastics moldings of the invention have outstanding adhesion between coating and plastic and that performance properties essential for exterior application are not impaired by the coating.

20 The plastics molding of the invention comprises, as a constituent essential to the invention, at least one plastics layer (A).

This means that the plastics molding of the invention
25 may be a laminate composed of at least two layers differing in material composition. In this connection it is essential that at least one plastics layer (A) forms the outermost layer of the laminate, so that it

is in direct contact with the coating. The plastics molding of the invention may, however, also consist merely of one plastics layer (A). Which variant is chosen depends on the technical requirements associated
5 with the particular end uses.

The external form of the plastics molding of the invention is arbitrary. Accordingly, it may have the form of a planar or curved plate, which may have bore
10 holes and/or surface structures. Furthermore, it may have a compact three-dimensional form. Examples of such forms are hubcaps, wheel arches, sills, bumpers, engine hoods, trunk lids, wind deflectors, spoilers, housings for video screens or telephones, domestic appliances or
15 furniture.

The plastics layer (A) for inventive use comprises or consists of at least one graft copolymer (a1). Which variant is chosen depends on the technical requirements
20 of the particular end use.

The graft copolymer (a1) for inventive use is composed of at least one, especially one, elastomeric polymer (a11) having a glass transition temperature of less
25 than 10°C, preferably less than 0°C, preferably -20°C, and in particular -25°C, as grafting base.

- 8 -

Examples of suitable polymers (a11) are natural rubber, synthetic rubber based on conjugated dienes, where appropriate in conjunction with further copolymers, or elastomers based on C₁ to C₈ alkyl esters of acrylic acid, which may contain further comonomers.

As graft base (a11) preference is given to polybutadiene (cf. German patents DE-A-14 20 775 or DE-A-14 95 089) or the copolymers of polybutadiene and styrene (cf. British patent GB-A-649 166). OH

10

Further examples of suitable graft bases (a11) are composed, based in each case on the graft base (a11), of

15 (a111) from 70 to 99.9% by weight, in particular 99% by weight, of at least one C₁ to C₈ alkyl ester of acrylic acid, preferably n-butyl acrylate and/or 2-ethylhexyl acrylate, especially n-butyl acrylate;

20

(a112) from 0 to 30% by weight, in particular from 0 to 20% by weight, of at least one further monofunctional olefinically unsaturated monomer which is copolymerizable therewith, such as
25 butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate and/or vinyl methyl ether; and

(a113) from 0.1 to 5% by weight, in particular from 1 to 4% by weight, of at least one polyfunctional, especially difunctional or trifunctional, olefinically unsaturated, crosslinking monomer which is copolymerizable therewith and is not conjugated in the 1,3 position, such as divinylbenzene, diallyl maleate, diallyl fumarate, diallyl phthalate, triallyl isocyanurate or tricyclodeceny acrylate, especially tricyclodeceny acrylate (cf. German patent DE-A-12 60 135).

These graft bases are known per se and are described in, for example, German patent DE-A-31 49 358.

In the graft copolymers (a1) the polymers (a11) or the graft bases (a11) are present preferably in an amount, based on the graft polymer (a1), of from 40 to 80% by weight, more preferably from 45 to 75% by weight, and in particular from 50 to 70% by weight.

As a further essential constituent the graft copolymer (a1) comprises at least one graft (a12) having a glass transition temperature of more than 30°C. The outermost graft (a12) preferably has a glass transition temperature of more than 30°C; a polymer formed from the monomers of the graft (a12) would have a glass transition temperature of more than 80°C.

Highly suitable grafts (a12) contain

(a121) at least one vinylaromatic monomer and/or at
5 least one alkyl (meth)acrylate and

(a122) acrylonitrile, methacrylonitrile, maleic
anhydride and/or at least one maleimide N-
substituted by C₁ to C₈ alkyl or C₆ to C₂₀ aryl
10 groups.

in copolymerized form.

Especially suitable grafts (a12) result from the use as
15 monomers (a121 or a122) of styrene or alpha-
methylstyrene or mixtures of styrene and acrylonitrile,
alpha-methylstyrene and acrylonitrile, styrene,
acrylonitrile, and methyl methacrylate, or styrene and
maleic anhydride.

20

Especially suitable grafts (a12), based in each case on
the graft (a12), contain from 50 to 95% by weight, in
particular from 60 to 80% by weight, of at least one
monomer (a121) and from 5 to 50% by weight, in
25 particular from 20 to 40% by weight, have at least one
monomer (a122).

- 11 -

The grafts (a12) are obtainable by copolymerizing the above-described monomers (a121) and (a122).

Where the graft copolymer (a1) contains a graft base
5 (a11) composed of polybutadiene polymers, the term used is acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymers or rubbers, which are also referred to for short by those in the art as ABS.

10 Viewed in terms of method, the graft copolymerization has no special features but instead takes place in accordance with the customary and known methods of graft copolymerization in solution, suspension or, preferably, emulsion as is described, for example, in
15 German patent DE-A-31 49 358.

In the case of the preferred preparation of ABS in emulsion or in solution (solution ABS) the graft base or soft phase (a11) has an average particle diameter
20 (d_{50} of the integral mass distribution) of 0.08 μm . By enlarging the particles, by agglomeration, for example, or when the emulsion is obtained by means of the seed latex technique, d_{50} is adjusted within the range from 0.2 to 0.5 μm . In the course of such graft
25 copolymerizations there is, at least in part, a linking of the polymerizing monomers (a121) and (a122) with the rubber (a11) already polymerized, the linking probably

- 12 -

taking place at the double bonds in the rubber, as grafting centers.

Grafting may also take place in a multistage process in which first some of the monomers (a121) and (122) forming the graft shell or graft (a12) are grafted on, and then the remainder.

Where the graft copolymer (a1) contains a graft base (a11) which is composed of elastomers based on C₁ to C₈ alkyl esters of acrylic acid, the term used is acrylate-styrene-acrylonitrile graft copolymers or rubbers, which are also referred to for short as ASA by those in the art. Their preparation is known per se and is described in, for example, German patents DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358, DE-A-43 14 118 or DE-A-196 51 350.

The graft copolymers (a1) may be prepared, for example, by the method described in German patent DE-C-12 60 135. The graft or graft shell (a12) may be built up in one stage or two stages.

In the case of one-stage buildup of the graft shell, a mixture of the monomers (a121) and (a122) in the desired weight ratio in the range from 95:5 to 50:50, preferably from 90:10 to 65:35, is polymerized in the presence of the elastomer (a11) in a manner known per

- 13 -

se (cf. German patent DE-A-28 26 295), preferably in emulsion.

In the case of two-stage buildup of the graft shell (a12), the first stage generally accounts for from 20 to 70% by weight, preferably from 25 to 50% by weight, in each case based on (a12). It is prepared using preferably only monofunctional vinylaromatic monomers (a121).

10

The second stage of the graft shell accounts generally for from 30 to 80% by weight, in particular from 50 to 75% by weight, based in each case on (a12). It is prepared using mixtures of the monomers (a121) and (a122) preferably in a weight ratio (a121):(a122) of from 90:10 to 60:40, in particular from 80:20 to 70:30.

The conditions of the graft copolymerization are preferably chosen so as to give particle sizes from 50 to 700 nm (d_{50} of the integral mass distribution). Corresponding appropriate measures are known and are described in, for example, German patent DE-A-28 26 925.

25 By means of the seed latex technique it is possible to prepare directly a coarse rubber dispersion.

- 14 -

To obtain very tough products, it is common to use a mixture of at least two graft copolymers (a11) having different particle sizes. This can be achieved by enlarging the rubber particles, by agglomeration for example, so that the latex has a bimodal makeup (d_{50} s of the integral mass distribution: 50 to 180 nm and 200 to 700 nm).

The chemical makeup of the two graft copolymers (a12) is preferably the same, although the shell of the coarsely particulate graft copolymer may also be of multistage, especially two-stage, buildup.

In the ABS or ASA (a1) for inventive use the graft is present preferably in an amount, based in each case on (a1), of from 20 to 60% by weight, more preferably from 30 to 50% by weight.

The ASA or ABS (a1) content of the plastics layer (A) may vary widely.

In a first advantageous embodiment the plastics layers (A) is composed of ASA or ABS (a1).

In a second advantageous embodiment the plastics layer (A) or the composition (A) which forms the plastics layer (A) further comprises further constituents. In that case the lower limit on the ASA or ABS (a1)

- 15 -

content results from the level of toughness which is still just sufficient for a given end use. The skilled worker is therefore able to determine the content on the basis of his or her art knowledge with the
5 assistance where appropriate of simple preliminary tests. The fraction of ASA or ABS (a1) in the plastics layer (A) or in the composition (A) of which it is composed, based on its total amount, is preferably from 1 to 99% by weight, more preferably from 3 to 90% by
10 weight, with particular preference from 5 to 80% by weight, and in particular from 10 to 70% by weight.

Examples of suitable further constituents are halogen-free thermoplastic copolymers (a2). Where used, their
15 fraction in the plastics layer (A) may vary widely. The upper limit on the fraction is given by the level of toughness of the plastics layer (A) which is still just as sufficient for a given end use. The upper limit may therefore be determined easily by the skilled worker on
20 the basis of his or her art knowledge with the assistance where appropriate of simple preliminary tests. The fraction of (a2) in (A), based on (A), is preferably from 5 to 90% by weight, more preferably from 10 to 85% by weight, with particular preference
25 from 15 to 80% by weight, and in particular from 20 to 70% by weight.

- 16 -

Highly suitable copolymers (a2) contain, based in each case on (a2),

5 (a21) from 50 to 95% by weight, preferably from 60 to 80% by weight, of at least one of the above-described vinylaromatic monomers and

(a22) from 5 to 50% by weight, preferably from 20 to
10 40% by weight, of at least one of the above-described monomers (a122), methyl acrylate and/or methyl methacrylate.

They are resinous, thermoplastic, and free from rubber.
15 Particularly preferred copolymers (a2) are those of styrene with acrylonitrile and, if desired, methyl methacrylate; of alpha-methylstyrene with acrylonitrile and, if desired, methyl methacrylate; of styrene and
20 methyl methacrylate; or of styrene and maleic anhydride.

Such copolymers (a2) are frequently formed as byproducts in the preparation of the graft copolymers
25 (a1), especially when comparatively large amounts of monomers (a121) and (a122) are grafted onto comparatively small amounts of graft bases (a11). They may also be prepared specifically by means of free-

- 17 -

radical copolymerization, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerization. They have viscosity numbers in the range from 40 to 160, corresponding to mass-average molecular weights of

5 40,000,000,000.

Further examples of highly suitable further constituents are aromatic polycarbonates (a3). The fraction of the polycarbonates (a3) in the plastics

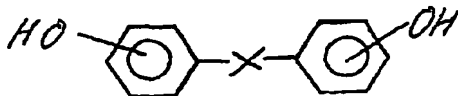
10 layer (A) may likewise vary widely and is guided by the requirements of the particular end use. The skilled worker is therefore able to determine the advantageous fraction in a simple way on the basis of his or her art knowledge with the assistance where appropriate of

15 simple preliminary tests. The plastics layer (A) or the composition (A) of which it is composed comprises, based on (A), preferably from 10 to 80% by weight, more preferably from 15 to 75% by weight, with particular preference from 20 to 70% by weight, and in particular

20 from 25 to 65% by weight of at least one polycarbonate (a3).

Examples of suitable polycarbonates (a3) are those based on diphenols of the general formula (I)

25



(I).

- 18 -

in which X denotes a single bond, an alkylene group having 1 to 3 carbon atoms, an alkylidene group having 2 or 3 carbon atoms, a cycloalkylidene group, -S- or
5 -SO₂-.

Examples of highly suitable diphenols I are 4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), 2,4'-bis(4-hydroxyphenyl)-
10 2-methylbutane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, of which bisphenol A and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane are particularly advantageous and are therefore used with particular preference.

15 Further examples of highly suitable diphenols are hydroquinone or resorcinol.

Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable as polycarbonates (a3). In addition to the
20 bisphenol A homopolymer, preference is given to the copolycarbonates of bisphenol A. Also suitable are polydiorganosiloxane-containing polycarbonates, as described, for example, in German patent DE-A-33 34 782.

25

The polycarbonates (a3) may be branched in a known way. This comes about preferably through the incorporation of from 0.05 to 2.0 mol%, based on the sum of the

diphenols used, of compounds containing at least three phenolic hydroxyl groups.

The especially suitable polycarbonates (a3) have
5 relative viscosities of from 1.10 to 1.50, in particular from 1.25 to 1.40, corresponding to a mass-average molecular weight of from 10,000 to 200,000, preferably from 20,000 to 80,000.

10 The preparation of the polycarbonates (a3) has no special features in terms of its method but instead takes place by the reaction of the diphenols with phosgene in accordance with the phase boundary process or the process in homogeneous phase, known as the
15 pyridine process. In this case the molecular weight that is to be established in each case is achieved in a known manner by means of a corresponding amount of customary and known chain terminators.

20 Examples of suitable chain terminators are phenol or p-tert-butylphenol or long-chain alkylphenols in accordance with German patent DE-A-28 42 005 such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)phenol, monoalkylphenols or dialkylphenols containing in total from 8 to 20 carbon
25 atoms in the alkyl substituents, in accordance with German patent DE-A-35 06 472, such as p-nonylphenol, 3,5-di-tert-butylphenol, p-tert-octylphenol, p-dodecyl-

- 20 -

phenol, 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol or 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol.

The polycarbonates (a3) described above are preferably
5 halogen-free, polycarbonates (a3) containing ppm levels
of hydrolyzable chlorine originating from the
preparation of the polycarbonates (a3) with phosgene by
the phase boundary process being regarded in accordance
with their essential nature as halogen-free.

10

The plastics layer (A) or the composition (A) of which
it is composed may further contain, based on (A), up to
50% by weight, preferably up to 40% by weight, and in
particular up to 30% by weight of fibers or particulate
15 and also, where appropriate, electrically conductive
fillers and/or reinforcers such as glass fibers, carbon
fibers, mineral fibers, whiskers, alumina fibers, glass
beads, quartz flour, mica or wollastonite or aluminum
flakes, conductivity blacks or nickel-coated carbon
20 fibers for EMI (electromagnetic interference)
applications.

The plastics layer (A) or the composition (A) of which
it is composed may further comprise additives, such as
25 are commonly used in the plastics described above, in
effective amounts.

Examples of suitable additives are dyes, pigments, antistats, antioxidants, lubricants and glidants, mold release agents, flame retardants or stabilizers for improving the thermal stability, the light stability,
5 resistance to hydrolysis or chemical resistance.

The preparation of the plastics layer (A) for inventive use has no special features in terms of its method but instead takes place by preparation of the composition
10 (A) for inventive use in a customary unknown way: for example, by mixing of the above-described substituents in solution or in bulk in a kneading apparatus or an extruder, after which - following removal of the solvent where appropriate - the resulting composition
15 (A) is subjected to shaping processes such as are customary and known in the field of thermoplastics, particularly extrusion combined with calendering, injection molding, film blowing and/or laminating.

20 The further inventively essential constituent of the plastics molding of the invention has at least one coating (B) located on the plastics layer (A).

The coating (B) for inventive use is producible from a
25 coating material which in the cured state has a storage modulus E' in the elastomeric range of at least $10^{7.6}$ Pa, in particular at least $10^{8.0}$ Pa, and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.1, in

particular not more than 0.06, the storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on free homogeneous films having a thickness of $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

5

The loss factor $\tan \delta$ is defined as the ratio of the loss modulus E'' to the storage modulus E' .

Dynamic mechanical thermoanalysis is a commonly known
10 measurement method for determining the viscoelastic properties of coatings and is described in, for example, Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 and Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64,
15 No. 808, May 1992, pages 31 to 33.

The measurements may be carried out using, for example, the instruments MK II, MK III or MK IV from Rheometrics Scientific.

20

The storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ are measured on homogeneous free films. The free films are produced conventionally by applying and curing the coating composition on substrates to which the coating
25 composition does not adhere. Examples that may be mentioned of suitable substrates include glass, Teflon, and, in particular, polypropylene. Polypropylene has

the advantage of ready availability and is therefore normally used as support material.

The thickness of the free films used for the
5 measurement is generally $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

The specific selection of the coating materials by way of the value of the storage modulus in the elastomeric range and the loss factor at 20°C of the cured coating
10 materials makes it possible, in a simple way, to provide coatings (B) having the desired profile properties combining effective mar resistance with effective polishability, chemical resistance and moisture resistance, and weather stability, since both
15 parameters can be determined by means of simple DMTA measurements. Moreover, the resulting coatings (B) have a high level of gloss and a resistance to acids and bases which is comparable with those of conventional, heat-cured coating materials.

20

It is surprising here that even coating materials which at test temperature have only a moderate or even low plastic component yet have a high to very high storage modulus in the elastomeric range give coatings (B)
25 having a high level of mar resistance.

Furthermore, the coatings (B) which are produced from the coating materials selected in accordance with the

criteria described above have outstanding adhesion to the plastics layer (A) of the plastics molding of the invention.

5 Coating compositions having the corresponding, abovementioned viscoelastic properties are preferably coating materials which are curable by means of actinic radiation, especially electromagnetic radiation such as
10 or X-rays and/or corpuscular radiation such as electron beams. In this connection the UV-curable coating materials are advantageous and are used with particular preference in accordance with the invention. Additionally, coating materials based on organically
15 modified ceramic materials, which are sold, for example, under the brand name ORMOCER®, are also suitable for producing the coatings (B).

These radiation-curable coating materials normally
20 comprise at least one, preferably two or more, radiation-curable binder(s) based in particular on olefinically unsaturated prepolymers and/or olefinically unsaturated oligomers, one or more reactive diluents if desired, one or more photo-
25 initiators if desired, and customary coatings additives if desired.

It is preferred to use radiation-curable coating materials whose viscosity at 23°C is less than 100 s efflux time in the DIN 4 cup, with particular preference less than 80 s efflux time in the DIN 4 cup.

5

Examples of binders employed in these radiation-curable coating materials are (meth)acryloyl-functional (meth)acrylic copolymers, polyether acrylates, polyester acrylates, unsaturated polyesters, epoxy acrylates, urethane acrylates, amino acrylates, melamine acrylates, silicone acrylates, and the corresponding methacrylates. It is preferred to use binders which are free from aromatic structural units. The use of epoxy acrylates leads to mar resistant coatings which although hard generally exhibit a weathering stability which is in need of improvement. Preference is therefore given to using urethane (meth)acrylates and/or polyester (meth)acrylates, with particular preference aliphatic urethane acrylates.

20

It is further preferred to use substantially silicone-free binders, with particular preference silicone-free binders, since the resulting coating materials have an overcoatability which is improved relative to that of coating materials containing silicone.

25

- 26 -

The polymers or oligomers used as binders normally have a number-average molecular weight of from 500 to 50,000, preferably from 1000 to 5000.

In the coating materials it is preferred to use
5 polymers and/or oligomers which have at least 2, with particular preference from 3 to 6, double bonds per molecule. The binders used preferably also have a double bond equivalent weight of from 400 to 2000, with particular preference from 500 to 900. Moreover, the
10 binders at 23°C preferably have a viscosity of from 250 to 11,000 mPa.s.

Polyester (meth)acrylates are known in principle to the skilled worker. They may be prepared by a variety of
15 methods. For example, acrylic acid and/or methacrylic acid may be used directly as acid components in the synthesis of the polyesters. A further possibility is to use hydroxyalkyl esters of (meth)acrylic acid as an alcohol component directly in the synthesis of the
20 polyesters. Preferably, however, the polyester (meth)acrylates are prepared by acrylating polyesters. For example, it is possible first to synthesize hydroxyl-containing polyesters which are then reacted with acrylic or methacrylic acid. It is also possible
25 first to synthesize carboxyl-containing polyesters which are then reacted with a hydroxyalkyl ester of acrylic or methacrylic acid. Unreacted (meth)acrylic acid may be removed from the reaction mixture by

washing, distilling or, preferably, by reacting with an equivalent amount of a monoepoxide or diepoxide compound using appropriate catalysts, such as triphenylphosphine, for example. For further details
5 regarding the preparation of the polyester acrylates, reference may be made in particular to German and European patents DE-A 33 16 593, DE-A 38 36 370, EP-A-0 054 105, DE-B 20 03 579 or EP-B-0 002 866.

10 Polyether (meth)acrylates are likewise known in principle to the skilled worker. They may be prepared by a variety of methods. For example, hydroxyl-containing polyethers which are esterified with acrylic acid and/or methacrylic acid may be obtained by
15 reacting dihydric and/or higher polyhydric alcohols with different amounts of ethylene oxide and/or propylene oxide in accordance with well-known methods (cf., e.g., Houben-Weyl, volume XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)). It is also possible to use
20 polymerization products of tetrahydrofuran or butylene oxide.

Flexibilization of the polyether (meth)acrylates and of the polyester (meth)acrylates is possible, for example,
25 by reacting corresponding OH-functional prepolymers and/or oligomers (based on polyether or polyester) with relatively long-chain, aliphatic dicarboxylic acids, especially aliphatic dicarboxylic acids having at least

6 carbon atoms, such as adipic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid and/or dimer fatty acids, for example. This flexibilization reaction may be carried out before or after the addition of acrylic and/or methacrylic acid onto the oligomers and/or prepolymers. Furthermore, epoxy (meth)acrylates are also well known to the skilled worker and therefore need not be elucidated further. They are customarily prepared by subjecting acrylic acid to addition reaction with epoxy resins, for example, with epoxy resins based on bisphenol A, or other commercially customary epoxy resins.

Flexibilization of the epoxy (meth)acrylates is possible in a similar way, for example, by reacting corresponding epoxy-functional prepolymers and/or oligomers with relatively long-chain, aliphatic dicarboxylic acids, especially aliphatic dicarboxylic acids having at least 6 carbon atoms, such as adipic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid and/or dimer fatty acids, for example. This flexibilization reaction may be carried out before or after the addition of acrylic and/or methacrylic acid onto the oligomers and/or prepolymers.

25

Urethane (meth)acrylates are likewise well known to the skilled worker and need therefore not be elucidated further. They may be obtained by reacting a

diisocyanate or polyisocyanate with a chain extender from the group of the diols/polyols and/or diamines/polyamines and/or dithiols/polythiols and/or alkanolamines and then reacting some or all of the
5 remaining free isocyanate groups with at least one hydroxyalkyl (meth)acrylate or hydroxyalkyl ester of other ethylenically unsaturated carboxylic acids.

The amounts of chain extender, diisocyanate and/or
10 polyisocyanate, and hydroxyalkyl ester are preferably chosen so that

- 1.) the equivalents ratio of the NCO groups to the reactive groups of the chain extender (hydroxyl, amino and/or mercaptyl groups) is situated between
15 3:1 and 1:2, preferably at 2:1, and
- 2.) the hydroxyl groups of the hydroxyalkyl esters of the olefinically unsaturated carboxylic acids are present in a stoichiometric amount in relation to the remaining free isocyanate groups of the
20 prepolymer formed from isocyanate and chain extender.

Another possibility is to prepare the polyurethane acrylates by first reacting some of the isocyanate
25 groups of a diisocyanate or polyisocyanate with at least one hydroxyalkyl ester and then to react the remaining isocyanate groups with a chain extender. In this case as well the amounts of chain extender,

isocyanate and hydroxyalkyl ester are chosen so that the equivalents ratio of the NCO groups to the reactive groups of the chain extender is situated between 3:1 and 1:2, preferably at 2:1, and the equivalents ratio of the remaining NCO groups to the hydroxyl groups of the hydroxyalkyl ester is 1:1. Of course, all forms intermediate between these two methods are also possible. For example, a portion of the isocyanate groups of a diisocyanate may be reacted first with a diol, then a further portion of the isocyanate groups may be reacted with the hydroxyalkyl ester, after which the remaining isocyanate groups may be reacted with a diamine.

These various preparation methods for the polyurethane acrylates are known (cf., e.g., European patent EP-A-0 204 161) and therefore require no further description.

Flexibilization of the urethane (meth)acrylates is possible, for example, by reacting corresponding isocyanate-functional prepolymers and/or oligomers with relatively long-chain, aliphatic diols and/or diamines, especially aliphatic diols and/or diamines having at least 6 carbon atoms. This flexibilization reaction may be carried out before or after the addition of acrylic and/or methacrylic acid onto the oligomers and/or prepolymers.

- 31 -

Further examples of suitable binders are the following,
commercially available products:

urethane acrylate Crodamer® UVU 300 from Croda Resins
5 Ltd., Kent, GB;

aliphatic urethane triacrylate Genomer® 4302 from Rahn
Chemie, CH;

10 aliphatic urethane triacrylate Ebecryl® 284 from UCB,
Drogenbos, Belgium;

aliphatic urethane diacrylate Ebecryl® 294 from UCB,
Drogenbos, Belgium;

15 aliphatic urethane triacrylate Roskydal® LS 2989 from
Bayer AG;

aliphatic urethane diacrylate Roskydal® V94-504 from
20 Bayer AG, Germany;

aliphatic hexafunctional urethane acrylate Viaktin® VTE
6160 from Vianova, Austria; or

25 aliphatic urethane diacrylate Laromer® 8861 from BASF
AG, and experimental modifications thereof.

- 32 -

The binder is used in the coating materials for inventive use preferably in an amount of from 5 to 90% by weight, with particular preference from 20 to 70% by weight, based in each case on the total weight of the coating material in the case of clearcoat materials or on the weight of the coating material without pigments and fillers in the case of pigmented systems.

The coating materials may where appropriate further comprise one or more reactive diluents. These reactive diluents may be olefinically unsaturated compounds. The reactive diluents may be monounsaturated, diunsaturated or polyunsaturated. They normally serve to influence the viscosity and the coatings properties, such as the crosslinking density, for example.

The reactive diluent or diluents are used in the coating materials preferably in an amount of from 0 to 70% by weight, with particular preference from 15 to 65% by weight, based in each case on the total weight of the coating material in the case of clearcoat materials or on the weight of the coating material without pigments and fillers in the case of pigmented systems.

25

Examples of reactive diluents used are (meth)acrylic acid and esters thereof, maleic acid and its esters, including monoesters, vinyl acetate, vinyl ethers,

- 33 -

vinylureas, and the like. Examples that may be mentioned include alkylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butanediol di(meth)acrylate, vinyl (meth)acrylate, allyl (meth)acrylate, glycerol tri(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, trimethylolpropane di(meth)acrylate, styrene, vinyltoluene, divinylbenzene, pentaerythritol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, dipropylene glycol di(meth)acrylate, hexanediol di(meth)acrylate, ethoxyethoxyethyl acrylate, N-vinylpyrrolidone, phenoxyethyl acrylate, dimethylaminoethyl acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, butoxyethyl acrylate, isobornyl (meth)acrylate, dimethylacrylamide, and dicyclopentyl acrylate, or the long-chain linear diacrylates described in EP-A-250 631 and having a molecular weight of from 400 to 4000, preferably from 600 to 2500. For example, the two acrylate groups may be separated by a polyoxybutylene structure. Also possible for use are 1,12-dodecyl acrylate and the reaction product of 2 mol of acrylic acid with one mole of a dimer fatty alcohol having generally 36 carbon atoms. Mixtures of said monomers are also suitable.

Preferred reactive diluents used are monoacrylates and/or diacrylates, such as isobornyl acrylate, hexanediol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Laromer® 8887 from BASF AG, and Actilane® 423 from

- 34 -

Akcros Chemicals Ltd., Great Britain. Particular preference is given to using isobornyl acrylate, hexanediol diacrylate, and tripropylene glycol diacrylate.

5

The coating materials comprise where appropriate, preferably in fractions of from 0 to 10% by weight, preferably from 2 to 6% by weight, based on the weight of the coating material without pigments and fillers, 10 of customary photoinitiators used in radiation-curable coating compositions, examples being benzophenones, benzoin ethers, preferably benzophenone. It is also possible to use, for example, the products available commercially under the brand names Irgacure® 15 184, Irgacure® 1800 and Irgacure® 500 from Ciba Geigy, Grenocure® MBF from Rahn, and Lucirin® TPO from BASF AG.

Furthermore, the coating materials where appropriate 20 further comprise customary coatings additives, examples being light stabilizers (e.g., HALS compounds, benzotriazoles, oxalanilide and the like), slip additives, polymerization inhibitors, flattening agents, defoamers, leveling agents and film-forming 25 auxiliaries, e.g., cellulose derivatives, or other additives commonly used in coating materials. These coatings additives are commonly used in an amount of up to 50% by weight, preferably up to 45% by weight, based

on the weight of the coating material without pigments and without fillers. Further examples of suitable coatings additives are described in the textbook "Lackadditive" [Additives for coatings] by 5 Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998.

The coating materials are employed in particular as clearcoat materials, so that they normally contain only transparent fillers, if any, and no opaque pigments. It 10 is also possible, however, to use them in the form of pigmented coating materials. In this case the coating materials contain from 2 to 40% by weight, based on the total weight of the coating material, of one or more pigments. Additionally in this case the coating 15 materials may contain from 1. to 20% by weight, based on the total weight of the coating material, of one or more fillers. For further details refer to Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, pages 176, "effect pigments"; pages 380 and 381 20 "metal oxide-mica pigments" to "metal pigments"; pages 180 and 181, "iron blue pigments" to "black iron oxide"; pages 451 to 453, "pigments" to "pigment volume concentration"; page 563 "thioindigo pigments"; page 567 "titanium dioxide pigments"; and pages 250 ff., 25 "fillers".

The preparation of the coating materials for inventive use has no special features in terms of its method but

- 36 -

instead takes place in a customary and known way by mixing of the above-described constituents in solution or in the melt in suitable mixing equipment such as dissolvers, stirred tanks, extruders or stirrer mills, taking appropriate measures, such as working under illumination with visible light with a wavelength of more than 550 nm or in the absence of light, in order to prevent premature crosslinking of the coating materials.

10

For further details of the preparation and the testing of the coating materials, refer to German patent DE-A-197 09 467.

15 For producing the coating (B) for inventive use, the coating material described above is applied preferably in a wet film thickness such that curing thereof results in the finished coating (B), especially clearcoat (B), with a dry film thickness of from 10 to 20 250, preferably from 15 to 200, with particular preference from 20 to 150, and in particular from 20 to 100 μm .

The coating material may be applied by any customary application method, such as spraying, knife coating, 25 brushing, flow coating, dipping or rolling, for example. Preference is given to employing spray application methods, such as compressed air spraying,

- 37 -

airless spraying, high-speed rotation, electrostatic spray application (ESTA), alone or in conjunction with hot spray application such as hot air spraying, for example. Application can be made at temperatures of
5 max. 70 to 80° Celsius, so that suitable application viscosities are achieved without the short period of thermal loading being accompanied by any change in or damage to the coating material and its overspray, which may be intended for reprocessing. Hot spraying, for
10 instance, may be configured in such a way that the coating material is heated only very shortly in or shortly before the spray nozzle.

The spray booth used for application may be operated,
15 for example, with an optionally temperature-controllable circulation system which is operated with a suitable absorption medium for the overspray, an example being the coating material itself.

20 Application is preferably made under illumination with visible light with a wavelength of more than 550 nm or in the absence of light. This prevents material damage to or change in the coating material and the overspray.

25 The coating film resulting on the plastics layer (A) is cured with actinic radiation.

Curing may take place after a certain rest time. This may have a duration of from 30 s to 2 h, preferably from 1 min to 1 h, and in particular from 1 min to 45 min. The rest time serves, for example, for leveling
5 and devolatilization of the coating films or for the evaporation of volatile constituents such as solvents. The rest time may be assisted and/or shortened by the application of elevated temperatures up to 90°C and/or by means of reduced air humidity < 10 g water/kg air,
10 in particular < 5 g/kg air, provided this does not entail any damage to or change in the coating films, such as evaporation of the reactive diluents or premature complete crosslinking, for instance.

15 Curing with actinic radiation is carried out using the customary and known radiation sources and optical auxiliary measures. Examples of suitable radiation sources are high or low pressure mercury vapor lamps, which have been doped with lead in order to open up a
20 radiation window of up to 405 nm, or electron beam sources. Their arrangement is known in principle and may be adapted to the circumstances of the plastics molding of the invention and the process parameters. In the case of plastics moldings of complex shape such as
25 parts of automobile bodies, those regions not accessible to direct radiation (shadow regions) such as cavities, folds and other structural undercuts may be (partially) cured using pointwise, small-area or all-

round emitters in conjunction with an automatic movement means for the irradiation of cavities or edges.

- 5 Curing with actinic radiation is preferably carried out under an inert gas atmosphere.

- The equipment and conditions for these curing methods are described, for example, in R. Holmes, U.V. and E.B.
- 10 Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984.

- On the basis of their particular advantages, the plastics moldings of the invention produced in the
- 15 above-described procedure according to the invention may be put to a large number of uses. By way of example, mention may be made of the production of motor vehicle bodies and articles of utility, including casings for electrical and electronic components, and
- 20 also furniture. In all end applications, the plastics moldings of the invention exhibit a better visual impression and a longer service life than conventional coated plastics moldings, so making them particularly attractive economically to the user.

25

Examples and comparative experiments

Preparation Example 1

The preparation of a coating material for inventive use

For the examples and comparative experiments below a
5 UV-curable coating material was prepared from - based
on the total amount of the coating material - 54% by
weight of a urethane acrylate prepared by reacting the
isocyanurate of hexamethylene diisocyanate with
2-hydroxyethyl acrylate, 43% by weight of 1,6-hexane-
10 diol diacrylate and 3% by weight of the photoinitiator
Irgacure® 500 from Ciba Specialty Chemicals, by
intensive stirring using a dissolver.

The viscoelastic data for homogeneous cured films of
15 the coating material (irradiative dose: 1500 mJ/cm²)
were determined by DMTA measurements as described in
German patent DE-C-197 09 467. The storage modulus E'
was 10^{8.3} Pa, the loss factor tan δ at 20°C was 0.005.

20 Examples 1 and 2 and comparative experiments C1 to C4

The production of inventive plastics moldings
(Examples 1 and 2) and of noninventive moldings
(comparative experiments C1 to C3) and their mechanical
25 properties

For Example 1 and comparative experiment C1 a
commercial blend of - based on the blend - 40% by

- 41 -

weight ABS, containing - based on ABS - 42% by weight of a polybutadiene rubber, and 60% by weight polycarbonate (PC) was used (Bayblend® T65MN from Bayer AG).

5

For Example 2 and comparative experiment C2 a commercial blend of - based on the blend - 40% by weight ASA, containing - based on ASA - 25% by weight of an acrylate rubber, and 60% by weight PC was used
10 (Luran® S KR 2864C from BASF Aktiengesellschaft).

For Example 3, a commercial ASA was used (Luran® S 778T from BASF Aktiengesellschaft).

15 For Example 4, a commercial ABS was used (Terluran® GP-22 from BASF Aktiengesellschaft).

For Examples 1 to 4, plastics moldings of the invention were produced, having the customary and known,
20 standardized dimensions required for the measurements reported in Table 1, and coated on one side with a 50 µm coating produced from the coating material of preparation example 1 by UV irradiation with a dose of 1500 mJ/cm².

25

For comparative experiments C1 and C2, Examples 1 and 2, and for comparative experiments C5 and C6,

- 42 -

Examples 3 and 4 were repeated except that the plastics moldings were not coated with the coating.

Table 1 compares the results of the measurements in accordance with the examples to the results of the measurements in accordance with the comparative experiments C1, in pairs (1/C1, 2/C2, 3/C5, and 4/C6) with one another. The comparison shows that the mechanical properties of the blends suffer only very little, if any, detriment from the coating (1/C1 and 2/C2). The mechanical properties of ASA and ABS were reduced relatively more strongly by the coating, but remained within an acceptable range.

For comparative experiment C3, Example 1 was repeated but using a commercial blend of polybutylene terephthalate (PBT) and PC instead of a blend of ABS and PC.

For comparative experiment C4, comparative experiment C1 was repeated but using a commercial blend of PBT and PC instead of a blend of ABS and PC.

Table 1 compares the results of the measurements according to comparative experiments C3 and C4 with one another. The results show that the blend of PBT and PC was damaged more severely in its mechanical properties by the coating.

5 Table 1: Notched impact strength to ISO 179-2/1eA, impact strength to ISO 179-2/1fU (coating material on side of tension) and tensile test to ISO 527 (pull-off speed 5 mm/min) of inventive plastics moldings (Examples 1 to 4) and noninventive plastics moldings (comparative experiments C1 to C6)

Example and compar- ative modulus exper- iment No.	ISO 179-2/1eA Thickness (mm) (N/mm ²) Toughness α_T (kJ/m ²) -20°C		ISO 179-2/1fU Thickness (mm) (N/mm ²) Toughness α_T (kJ/m ²) 23°C		ISO 527 elongation at break -20°C (%)	Elast- icity
1	3.04	15.2	3.04	76	75	75
	2260					
C1	3.04	14.9	3.04	76	75	105
	2240					
2	3.03	14.4	3.04	74.	78.9	52
	2367			1		
C2	3.04	14.8	3.04	71.	81.1	93.3
	2397			8		
C3	3.04	2.5	3.03	12.	4.3	5.1
	2250			8		
C4	3.03	13.4	3.03	72.	78.5	54.5

- 44 -

	2229			5		
3	3.05	2.8	3.05	26	14	28
	2425					
C5	3.03	3.2	3.03	32	18	37
	2410					
4	3.05	6.8	3.03	23	24	40
	2390					
C6	3.04	7.9	3.04	36	26	45
	2420					

Example 5

The production of inventive plastics moldings based on
5 an ASA/PC blend (Luran® S KR 2864C)

For Example 5, plastics moldings of Luran® S KR 2864C
of the invention were produced, having the customary
and known, standardized dimensions required for the
10 tests described below, and coated on one side with a
50 µm coating produced from the coating material of
preparation example 1 by UV irradiation with a dose of
1500 mJ/cm².

15 Using the inventive plastics moldings the following
tests were carried out:

- 45 -

1. Notched impact strength to ISO 179-2/1eA
(specimens taken longitudinally to the flow
direction):

Thickness (mm): 3.04

5 Toughness a_T (kJ/m²): 23°C: 40.5; -20°C: 12.4

2. Impact strength to ISO 179-2/1fU (coating material
on side of tension, specimens taken longitudinally
to the flow direction during injection molding):

10 Thickness (mm): 3.04

Toughness a_T (kJ/m²): 23°C: 60.9; -20°C: 68.3;
-30°C: 54.4

3. Penetration test for DIN 53443 (on the side of
15 coating material tension):

Thickness (mm): 3.10

W_T (Nm): 23°C: 58.5; -10°C: 22.9

S_T (Nm): 23°C: 22.7

- 20 4. Crosshatch test to DIN 53 151:

Characteristic value: GT0

The following tests were carried out in accordance with
the DaimlerChrysler laboratory specifications or
Daimler-Benz laboratory specifications (DBL). These
25 laboratory specifications are common knowledge to those
in the art.

5. Stonechipping DBL 5416:

- 46 -

Characteristic value: 0.5

6. Steam jet test DBL 5416:

No delamination

5

7. Constant climatic cycling test DBL 5416/168h,
668h:Test period: 168; degree of blistering 1h after
exposure: amount 0, size 0

10

degree of blistering 24h after
exposure: amount 0, size 0Test period: 668; degree of blistering 1h after
exposure: amount 0, size 0

15

degree of blistering 24h after
exposure: amount 0, size 0

8. Chemicals test DBL 5416:

Assessment after 24-hour storage at room
temperature (RT)

20

10% strength sulfuric acid (1h/RT):	characteristic value 0
----------------------------------------	------------------------

Isopropanol (10h/RT):	characteristic value 0
-----------------------	------------------------

1% strength sodium hydroxide (1h/RT):	characteristic value 1
------------------------------------------	------------------------

1% strength sodium hydroxide (16h/RT):	characteristic value 2
-------------------------------------------	------------------------

Oil soot (1h/70°C):	characteristic value 0
---------------------	------------------------

- 47 -

Tar solution (24h/RT):	characteristic value 0
Glystantin®/water (1h/RT):	characteristic value 0
Wesynth® 94 (10h/RT):	characteristic value 0
Diesel (1h/RT):	characteristic value 0
Brake fluid (1h/RT):	characteristic value 0
Outer skin preservative (24h/RT):	characteristic value 0

9. MB scratch sample, crosshatch and cross-cut
following constant climatic cycling test:

Test	MB	scratch			Crosshatch			Cross-cut		
dura-	sample				(characteristic			(characteristic		
tion	(characteristic	value)			value)			value)		
(h)	value)									
24h ^{b)}	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}	RT	1h ^{a)}	24h ^{b)}	
0	2			GT0			0			
168	2	2	2.5	GT0	GT0.5	GT0.5	0	0	0	
668	2	3	3	GT0	GT1	GT1	0	0	0	

5

The experimental results presented in sections 1. to 9.
show that the inventive moldings have very good
mechanical and coatings properties. The excellent
adhesion of the coatings of the blend is deserving of

10 emphasis.

Claims

5

1. A coated plastics molding comprising

(A) at least one plastics layer comprising or
consisting of

10

(a1) at least one graft copolymer made from,

(a11) at least one elastomeric polymer
having a glass transition
temperature of less than 10°C as
grafting base

15

(a12) at least one graft comprising at
least one copolymer have a glass
transition temperature of more
than 30°C;

20

and

25

(B) at least one coating located on the plastics
layer (A) and producible from a coating
material which in the cured state has a

storage modulus E' in the elastomeric range and at least $10^{7.6}$ Pa and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.1, the storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on free homogeneous films having a thickness of $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

2. The plastics molding of claim 1, characterized in that the coating material in the cured state has a storage modulus E' in the elastomeric range of at least $10^{8.0}$ Pa and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.06.
3. The plastics molding of claim 1 or 2, characterized in that the coating material is curable with actinic radiation.
4. The plastics molding of claim 3, characterized in that the coating material is curable with electromagnetic radiation and/or corpuscular radiation.
5. Plastics molding of one of claims 1 to 4, characterized in that the elastomeric polymer (all) is natural rubber, a synthetic rubber based on conjugated dienes and/or an elastomer based on C_1 to C_8 alkyl esters of acrylic acid.

- 50 -

6. The plastics molding of one of claims 1 to 5,
characterized in that the copolymer (a12) contains
- 5 (a121) at least one vinylaromatic monomer and/or
at least one alkyl (meth)acrylate and
- (a122) acrylonitrile, methacrylonitrile, maleic
anhydride and/or at least one maleimide N-
10 substituted by C₁ to C₈ alkyl or C₆ to C₂₀
aryl groups.
- in copolymerized form.
- 15 7. The plastics molding of one of claims 1 to 6,
characterized in that the graft copolymer (a1) is
an acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer
(ABS) or an acrylonitrile-styrene-acrylate graft
copolymer (ASA).
- 20 8. The plastics molding of one of claims 1 to 7,
characterized in that the plastics layer (A)
further comprises
- 25 (a2) at least one ungrafted copolymer containing
at least one monomer (a121) and at least one
monomer (a122) in copolymerized form.
-

- 51 -

9. The plastics molding of one of claims 1 to 8,
characterized in that the plastics layer (A)
further comprises

5 (a3) at least one polycarbonate.

10. A process for producing a coated plastics molding
comprising

10 (A) at least one plastics layer comprising or
consisting of

(a1) at least one graft copolymer made from,

15 (a11) at least one elastomeric polymer
having a glass transition
temperature of less than 10°C as
grafting base

20 (a12) at least one graft comprising at
least one copolymer have a glass
transition temperature of more
than 30°C;

25 and

(B) at least one coating

- 52 -

by applying at least one coating material to the surface of the plastics layers (A) and curing the resulting coating film to give the coating (B), characterized in that this is done using a coating material which in the cured state has a storage modulus E' in the elastomeric range of at least $10^{7.6}$ Pa and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.1, the storage modulus E' and the loss factor $\tan \delta$ having been measured by dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) on free homogeneous films having a thickness of 40 ± 10 μm .

11. The process of claim 10, characterized in that the coating material in the cured state has a storage modulus E' in the elastomeric range of at least $10^{8.0}$ Pa and a loss factor $\tan \delta$ at 20°C of not more than 0.06.

12. The process of claim 10 or 11, characterized in that the coating material is curable with actinic radiation.

13. The process of claim 12, characterized in that the coating material is curable with electromagnetic radiation and/or corpuscular radiation.

14. The process of one of claims 10 to 13,
characterized in that the elastomeric polymer
(a11) is natural rubber, a synthetic rubber based
on conjugated dienes and/or an elastomer based on
5 C₁ to C₈ alkyl esters of acrylic acid.
15. The process of one of claims 10 to 14,
characterized in that the copolymer (a12) contains
10 (a121) at least one vinylaromatic monomer and/or
at least one alkyl (meth)acrylate and
(a122) acrylonitrile, methacrylonitrile, maleic
anhydride and/or at least one maleimide N-
15 substituted by C₁ to C₈ alkyl or C₆ to C₂₀
aryl groups.
in copolymerized form.
- 20 16. The process of one of claims 10 to 15,
characterized in that the graft copolymer (a1) is
an acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer
(ABS) or an acrylonitrile-styrene-acrylate graft
copolymer (ASA).
- 25 17. The process of one of claims 10 to 16,
characterized in that the plastics layer (A)
further comprises

(a2) at least one ungrafted copolymer containing
at least one monomer (a121) and at least one
monomer (a122) in copolymerized form.

5

18. The process of one of claims 10 to 17,
characterized in that the plastics layer (A)
further comprises

10

(a3) at least one polycarbonate.

19. Use of the plastics moldings of one of claims 1 to
9 and/or of the plastics moldings produced by the
process of one of claims 10 to 18 for producing
15 motor vehicle bodies and articles of utility,
including casings for electrical and electronic
components, and also furniture.

THIS PAGE BLANK (USPTO)